

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-310877

(43)公開日 平成5年(1993)11月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/02	N D L	8620-4 J		
73/00	N T B	9285-4 J		
C 0 9 D 179/00	P L T	9285-4 J		
// C 0 9 D 175/00	P H M	8620-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数6(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-121644

(22)出願日 平成4年(1992)5月14日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 高柳 弘

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 市川 文明

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 中野 博美

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

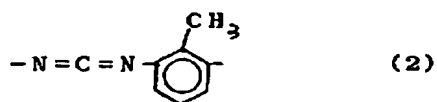
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カルボジイミド共重合体及びその製造方法

(57)【要約】

操作でカルボジイミド共重合体を生産できる。

【構成】 下記式(1)で表わされる構造単位を有する基5～95モル%と、下記式(2)で表わされる構造単位を有する基95～5モル%からなり、ポリマー末端が芳香族基で封止される重量平均分子量1万以下に規制されたカルボジイミド共重合体であって、トルエンに15重量%以上溶解し、室温でゲル化しないことを特徴とするカルボジイミド共重合体およびその製造方法からなる。



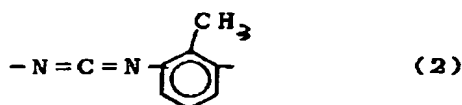
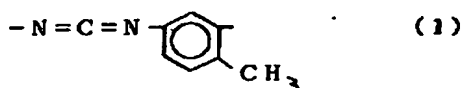
【効果】 T D I 混合物を原料としカルボジイミド共重合体の分子量をコントロールしているため、従来の技術になかった高濃度での溶液貯蔵安定性に優れ、かつ簡単な

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)(化1)で表わされる構造単位を有する基5～95当量部および下記式(2)(化1)で表わされる構造単位を有する基95～5当量部を含み、ポリマーの分子の末端が芳香族基で封止され、かつ重量平均分子量が1万以下であることを特徴とするカルボジイミド共重合体。

【化1】



【請求項2】 ポリマーの分子末端の芳香族基が、フェニル基、オルソトリル基、メタトリル基、パラトリル基、ジメチルフェニル基、クロロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ナフチル基、イソプロピルフェニル基およびジイソプロピルフェニル基からなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1記載のカルボジイミド共重合体。

【請求項3】 5～95当量部の2,4-トリレンジイソシアネートおよび95～5当量部の2,6-トリレンジイソシアネートを含むジイソシアネート成分の総量100当量部に対して、10～50当量部の芳香族モノイソシアネートとを、カルボジイミド化触媒の存在下、ジイソシアネート成分の総量の1～5倍量の非プロトン性有機溶媒中で80℃以上の温度で加熱重合させることを特徴とする請求項1記載のカルボジイミド共重合体の製造方法。

【請求項4】 非プロトン性有機溶媒が、トルエン、キシレン、パークレンおよびジオキサンからなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項3記載のカルボジイミド共重合体の製造方法。

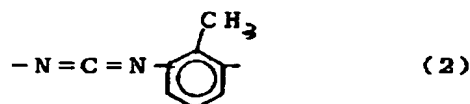
【請求項5】 芳香族モノイソシアネートが、フェニルイソシアネート、オルソトリルイソシアネート、メタトリルイソシアネート、パラトリルイソシアネート、ジメチルフェニルイソシアネート、クロロフェニルイソシアネート、トリフルオロメチルフェニルイソシアネート、ナフチルイソシアネート、イソプロピルフェニルイソシアネートおよびジイソプロピルフェニルイソシアネートからなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項3記載のカルボジイミド共重合体の製造方法。

【請求項6】 下記式(1)(化2)で表わされる構造単位を有する基5～95当量部および下記式(2)(化2)で表わされる構造単位を有する基95～5当量部を含み、ポリマーの分子の末端が芳香族基で封止され、か

2

つ重量平均分子量が1万以下である請求項1記載のカルボジイミド共重合体を含むことを特徴とするカルボジイミド系ワニス。

【化2】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、溶液貯蔵安定性に優れたカルボジイミド共重合体およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に高分子量の芳香族ポリカルボジイミド樹脂は、耐熱性の高い樹脂として知られている(T. W. Campbell, K. C. Smeltz, J. Org. Chem., 28, 2069(1963)). しかし、各種溶媒に溶け難く、且つ熱流動性が悪いという欠点があるために、優れた耐熱性がありながら実用的な成形加工は困難であった。また、該文献には2,4-トリレンジイソシアネートからカルボジイミドを合成中に、アルコールを添加して末端をカーバメートの形状で封止して溶媒可溶のポリカルボジイミドを製造する方法の記載があるが、カーバメートの耐熱性が悪く、実用的ではなかった。

【0003】 J. Appl. Polym. Sci., vol. 21, 1999 [1977]ならびに特開昭51-61599の記載によれば、上記問題点を改善すべく、特定割合のジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートと、分子量制御剤として有機モノイソシアネートとを、不活性有機溶剤中、カルボジイミド化触媒の存在下で反応せしめることにより、粉体として単離でき、加熱加圧下において流動性のあるポリカルボジイミドの製造方法を見い出している。しかしながら、各種溶媒に高濃度で溶け難いために、積層板の原料となるが如き実用的なワニス(溶液)として供することはできなかった。

【0004】 近年になって、特開昭63-161031号公報の記載によれば、トリレンジイソシアネートに少量のモノイソシアネートを添加してテトラクロロエチレン中で重合することによりポリカルボジイミドワニス(溶液)を得て、熱硬化性フィルムを製造しているものの、溶液の安定性に問題があり、また使用する溶媒の使用量や濃度が限られ、汎用性に欠くという欠点があった。

【0005】 一方、特開平2-292316号公報では、高分子量ポリカルボジイミド溶液の製造方法が提案されてお

10

20

30

40

50

り、10重量%以下の高分子量ポリカルボジイミド溶液で3週間安定と記載されているが、10重量%以下の低濃度ではワニスの9割以上が溶媒であるために、該ワニスを移動、保管するにも経済性が悪く、溶媒の除去も容易でないという欠点のために、ワニスとしての汎用性に乏しく、実用性でなかった。

【0006】上記従来の技術では、高濃度で溶液貯蔵安定性のあるワニスの製造方法は未だ見出されておらず、また特定の溶剤に対する安定性の記述はあるものの汎用的でなく、例えば、テトラクロロエチレンで安定でもワニス溶媒としてさらに一般的なトルエンには不溶であることが多く、汎用的な指標が見あたらなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、カルボジイミド結合が有する優れた耐熱性を何ら損なうことなく、高濃度で有機溶媒に溶解し、溶液中での貯蔵安定性に優れたカルボジイミド重合体およびその製造方法を提供することにある。

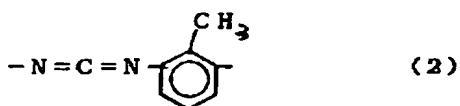
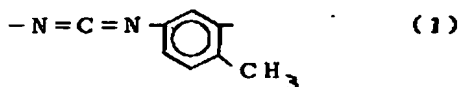
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題について鋭意検討し、本発明に至った。即ち、本発明は、

(1) 下記式(1)(化3)で表わされる構造単位を有する基5~95当量部および下記式(2)(化3)で表わされる構造単位を有する基95~5当量部を含み、ポリマーの分子の末端が芳香族基で封止され、かつ重量平均分子量が1万以下であることを特徴とするカルボジイミド共重合体、

【0009】

【化3】



(2) ポリマーの分子末端の芳香族基が、フェニル基、オルソトリル基、メタトリル基、パラトリル基、ジメチルフェニル基、クロロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ナフチル基、イソプロピルフェニル基およびジイソプロピルフェニル基からなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1記載のカルボジイミド共重合体、

(3) 5~95当量部の2,4-トリレンジイソシアネートおよび95~5当量部の2,6-トリレンジイソシアネートを含むジイソシアネート成分の総量100当量部に対して、10~50当量部の芳香族モノイソシア

ネートとを、カルボジイミド化触媒の存在下、ジイソシアネート成分の総量の1~5倍量の非プロトン性有機溶媒中で80℃以上の温度で加熱重合させることを特徴とする請求項1記載のカルボジイミド共重合体の製造方法、

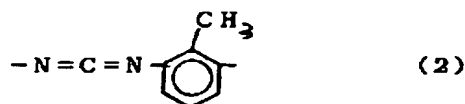
(4) 非プロトン性有機溶媒が、トルエン、キシレン、パークレンおよびジオキサンからなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項3記載のカルボジイミド共重合体の製造方法、

(5) 芳香族モノイソシアネートが、フェニルイソシアネート、オルソトリルイソシアネート、メタトリルイソシアネート、パラトリルイソシアネート、ジメチルフェニルイソシアネート、クロロフェニルイソシアネート、トリフルオロメチルフェニルイソシアネート、ナフチルイソシアネート、イソプロピルフェニルイソシアネートおよびジイソプロピルフェニルイソシアネートからなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項3記載のカルボジイミド共重合体の製造方法 および

(6) 下記式(1)(化4)で表わされる構造単位を有する基5~95当量部および下記式(2)(化4)で表わされる構造単位を有する基95~5当量部を含み、ポリマーの分子の末端が芳香族基で封止され、かつ重量平均分子量が1万以下である請求項1記載のカルボジイミド共重合体を含むことを特徴とするカルボジイミド系ワニス。

【0010】

【化4】



である。

【0011】本発明のカルボジイミド共重合体は、2,4-トリレンジイソシアネート(以下2,4-TDIと略す)に由来する式(1)で表わされる構造単位を有する基と、2,6-トリレンジイソシアネート(以下2,6-TDIと略す)に由来する式(2)で表わされる構造単位を有する基とを含み、成分の組成比が小さいほどよりアモルファスになるにも拘らずカルボジイミド結合の自己架橋温度は殆ど低下しないので、成分の組成比を適宜選択することにより、所望の加熱時の流動性と溶融安定幅を有するカルボジイミド共重合体を得ることができる。さらに、ポリマー末端が芳香族基で封止され、分子量が規制されているので、分子量を適宜選択することにより、溶液として所望の粘性を有するカルボジイミド

共重合体を得ることができる。

【0012】本発明のカルボジイミド共重合体は、ベンゼン、トルエン、キシレン、パークレン、ジオキサン、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の汎用性溶媒に良好に溶解し、特に溶けにくいトルエン溶媒に対しても15重量%以上溶解し、しかも室温でゲル化せず、溶液貯蔵安定性に優れることを特徴とするものであり、少なくとも1カ月間以上、通常は3カ月間以上ゲル化せずに溶液で貯蔵できる。また、トルエン、キシレン、パークレン、ジオキサン等の非プロトン性有機溶媒に本発明のカルボジイミド共重合体を15重量%以上含有する溶液は、所定の濃度で貯蔵でき、用途に応じて適宜希釈して使用できる。このように、本発明のカルボジイミド共重合体は、従来のポリカルボジイミドの高濃度で溶液貯蔵安定性が悪いという欠点を克服し、積層板、フィルム等、種々の成形物の製造に好適なワニスの提供を可能にしたものである。

【0013】以下、構成の詳細な説明をする。本発明方法において使用しうる、2, 4-TDI、および2, 6-TDIは、工業的に入手容易な製品をそのまま、あるいは混合して、所定の成分の組成比として利用できる。

【0014】本発明方法において、2, 4-TDIと2, 6-TDIの使用割合は、全量を100モル部とした場合、2, 4-TDI 5~95モル部と、2, 6-TDI 95~5モル部を使用することが好ましく、さらには、2, 4-TDI 60~90モル部と、2, 6-TDI 40~10モル部を使用することがより好ましく、この場合カルボジイミド共重合体を30重量%以上含有する、より高濃度の溶液を得ることができ、原料も市販の安価なTDI混合物をそのまま使用できるので、工業的製法としては、より有用である。2, 4-TDI、または2, 6-TDIを95モル部以上使用すると重合液中で析出し易くなり、安定な高濃度溶液が得られず、実用的でなくなる。

【0015】この方法において、分子量制御剤として各種芳香族モノイソシアネートが使用できる。この有機モノイソシアネートとしては、フェニルイソシアネート、(オルソ、メタ、パラ)-トリルイソシアネート、ジメチルフェニルイソシアネート、クロロフェニルイソシアネート、トリフルオロメチルフェニルイソシアネート、ナフチルイソシアネート、イソプロピルフェニルイソシアネート、ジイソプロピルフェニルイソシアネート等を例示することができる。本発明の方法においては、特にフェニルイソシアネートの使用が望ましく、工業的にも容易に入手可能である。この分子量制御剤である芳香族モノイソシアネートの使用量は、MDI 100モル部に対し10~50モル部使用できる。10モル部未満では、重合度が高すぎて溶媒に溶け難くなり、溶液の貯蔵安定性も悪くなる。50モル部を越えると、イソシアネートが一部未反応で残り、フェニルイソシアネートから

の副生物であるジフェニルカルボジイミドが多く生成するので耐熱性の劣ったポリカルボジイミドしか得られない。

【0016】尚、イソシアネートのカルボジイミド化を促進する触媒には、種々のものが使用できるが、1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-フェニル-2-ホスホレン-1-スルフィド、1-エチル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-エチル-3-メチル-2-ホスホレン-1-オキシドや、これらの相当する異性体、3-ホスホレン類が良好である。触媒量は、イソシアネート全量に対し0.01~1%の間で使用できる。

【0017】本発明の方法で使用できる重合用の非プロトン性有機溶媒は、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、クメン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、トリクレン、パークレン等のハロゲン化炭化水素溶媒、もしくは、ジオキサン、ジグライム等のエーテル類溶媒、その他N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルフォルムアミド、ジメチルイミダゾリジノン等が挙げられるが、溶媒の沸点と反応温度、重合溶液の実用性を考慮した場合、トルエンを使用することが好ましい。

【0018】重合は、使用する非プロトン性有機溶媒の沸点付近の温度で行うことが好ましく、具体的には約80℃から150℃の範囲の温度、特に約100℃から150℃の範囲の温度で反応を行うことが、反応時間の短縮および分子量分布の狭いコポリマーが得られるという点でより好ましい。80℃未満で重合を行なうとイソシアネートが完全に反応せずに残り、重合溶液の貯蔵安定性を損なう。一方、150℃を越えた温度で重合すると熱架橋の副反応が起こり、ゲル化する場合がある。重合の反応時間の終点は、重合溶液をサンプリングして、IR分析し、残存イソシアネートが0.5%を切る点とする。残存イソシアネートが0.5%以上あると、溶液貯蔵中のゲル化を促進し、貯蔵安定性を損なう。

【0019】本発明の方法において得られるカルボジイミド共重合体は重合溶液のままワニスとして使用する。さらに必要とあらば、そのまま溶媒を60℃以下で減圧除去するか、ヘキサン、ヘプタン等の飽和炭化水素系の貧溶媒中で析出、単離して使用できる。本発明のカルボジイミド共重合体の使用にあたっては、活性水素化合物や多重結合化合物等の硬化剤、炭素繊維やガラス繊維等の充填剤、酢酸エチルやメチルエチルケトン等の希釈溶媒、などの添加剤を混合してもよい。

【0020】本発明の方法の実施態様は、以下のとおりである。2, 4-TDI、2, 6-TDI、芳香族モノイソシアネート、非プロトン性有機溶媒を重合容器に装入する。攪はんを行い、均一溶液になった後、非プロトン性有機溶媒に溶かしたカルボジイミド化触媒を添加し、60℃から150℃の温度まで昇温し、この温度で

3時間から8時間重合後、室温まで冷却させカルボジイミド共重合体溶液を得る。このようにして得られたカルボジイミド共重合体は溶液のままワニスとして使用する。さらに必要とあらば、60℃以下で溶媒を減圧除去して使用する。このカルボジイミド共重合体は、分子量約千から約1万の間にあって、コポリマーの5%熱分解温度は400℃以上有り、トルエンに15重量%以上溶解し、室温で一ヶ月間以上ゲル化しない特性を有するものであり、ワニスとして、積層板、フィルム、複合剤、繊維処理剤等の、種々の成形物の製造に適したカルボジイミド共重合体が得られる。

【0021】

【実施例】次に本発明の実施例を示して、さらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、実施例および比較例において得られたコポリマーおよび溶液の分析、物性値は以下の方法で測定した。

【0022】平均分子量および分子量分布：コポリマー溶液をN-メチルピロリドンで希釈し、GPCを用いて、分子量分布曲線のカーブを測定し、ポリスチレン、スタンダードによって重量平均分子量、および分子量分布を得た。

固形分濃度：コポリマー溶液をガラスシャーレ上に薄く展開し、130℃で窒素気流下で恒量になるまで乾燥して溶媒を除去した後、固形分を秤量し、濃度を換算した。

5%分解温度：コポリマー溶液をガラスシャーレ上に薄く展開し、130℃で乾燥して溶媒を除去した後、熱重量分析装置(TGA)を用いて空气中、昇温速度10℃/minで、ポリマーの5%重量損失温度を測定した。

トルエン溶液貯蔵安定性：コポリマーの15重量%トルエン溶液を透明ガラスビンに入れ、暗所内室温(25℃)で貯蔵し、定期的に溶液を振り混ぜ、ゲル化の有無、外観変化を調べた。

重合溶液貯蔵安定性：重合溶液を透明ガラスビンに入れ上記検査と同様に安定性を調べた。

残存イソシアネート検査：重合溶液の一部を採取し、岩塩板に挟んで赤外吸収スペクトル測定装置(IR)を用いて、イソシアネートの特性吸収を定量し、仕込原料イソシアネート量を基準にして、結果を%で表わした(検出限界0.4%)。

【0023】実施例1

攪拌機、温度計、冷却コンデンサーを備えた300mlセパラブルフラスコ中に、2, 4-TDI 80モル部と2, 6-TDI 20モル部の混合物(商品名:TDI 80、三井東圧化学(株)製)22.4g(0.128モル)、フェニルイソシアネート(PhI)2.20g(0.0756モル、TDI 100モル部に対し14モル部)、乾燥トルエン110mlを窒素雰囲気中に装入し、攪拌しながら均一に溶解した。次に、重合溶媒と同じ溶媒1mlに希釈した3-メチ

ルー1-フェニルー2-ホスホレン-1-オキシド触媒0.0913g(0.000475モル、0.37%/TDI)を添加し、攪拌しながら内温を110℃まで昇温した。昇温とともに二酸化炭素の発生が多くなり、内温が80℃をこえたあたりから特に激しく二酸化炭素の発生が観察された。内温が110℃に達してから3.5時間重合させた。重合終了後、室温まで冷却し、透明なカルボジイミド共重合体溶液を得た。溶液中に残存イソシアネートは検出されなかったこのカルボジイミド共重合体の分析、物性値測定を行なったところ、

固形分(%)	15
平均分子量(Mw)	3000
分子量分布(Mw/Mn)	2.3
5%分解温度(℃)	460
溶液安定性	トルエン溶液貯蔵安定性、重合溶液貯蔵安定性共に、3ヶ月間ゲル化せず。

という結果が得られた。

【0024】比較例1

フェニルイソシアネートを添加しない以外は、実施例1と同様に反応させた結果、重合中にゲル化し、攪拌ができなくなった。

【0025】比較例2

フェニルイソシアネートをTDI 100モル部に対し、5モル部使用する以外は実施例1と同様に重合させた結果、透明なカルボジイミド共重合体溶液を得たが、3日以内に重合溶液はゲル化した。

【0026】比較例3

TDI混合物の代わりに、2, 4-TDIを使用する以外は実施例1と同様に重合させた結果、透明なカルボジイミド共重合体溶液を得たが、3日以内に重合溶液でコポリマーの一部が析出した。

【0027】実施例2

攪拌機、温度計、冷却コンデンサーを備えた500mlセパラブルフラスコ中に、2, 4-TDI 80モル部と2, 6-TDI 20モル部の混合物(商品名:TDI 80、三井東圧化学(株)製)92.1g(0.529モル)、フェニルイソシアネート9.00g(0.0756モル、TDI 100モル部に対し14モル部)、乾燥トルエン202mlを窒素雰囲気中に装入し、攪拌しながら均一に溶解した。次に、重合溶媒と同じ溶媒5mlに希釈した3-メチルー1-フェニルー2-ホスホレン-1-オキシド触媒0.359g(0.00187モル、0.35%/TDI)を添加し、攪拌しながら内温を110℃まで昇温した。昇温とともに二酸化炭素の発生が多くなり、内温が80℃をこえたあたりから特に激しく二酸化炭素の発生が観察された。内温が110℃に達してから3.5時間重合させた。重合終了後、室温まで冷却し、透明なカルボジイミド共重合体溶液を得た。溶液中に残存イソシアネートは検出されなかった。このカルボジイミド共重合体の分析、物性値測定を行なったところ、

固形分(%)	30
--------	----

9
 平均分子量 (Mw) 3200
 分子量分布 (Mw/Mn) 3.1
 5 %分解温度 (°C) 450
 溶液安定性 トルエン溶液貯蔵安定性、重合溶
 液貯蔵安定性共に、3ヶ月間ゲル化せず。
 という結果が得られた。

【0028】実施例3

攪拌機、温度計、冷却コンデンサーを備えた100ml セバ
 ラブルフラスコ中に、2, 4-TDI 80モル部と2,
 6-TDI 20モル部の混合物 (商品名: TDI 8 10
 0、三井東圧化学 (株) 製) 22.1 g (0.127モル)、フェ
 ニルイソシアネート2.13 g (0.0179モル、TDI 100モ
 ル部に対し、14モル部)、乾燥トルエン48mlを窒素雰
 囲気中に装入し、攪拌しながら均一に溶解した。次に、重
 合溶媒と同じ溶媒1mlに希釈した3-メチルー1-フェニ
 ルー2-ホスホレン-1-オキシド触媒0.0122 g (0.00
 0063モル、0.05%/TDI)を添加し、攪拌しながら内温を
 110°Cまで昇温した。昇温とともに二酸化炭素の発生が
 多くなり、内温が80°Cをこえたあたりから特に激しく二
 酸化炭素の発生が観察された。内温が110°Cに達してか
 ら7.1時間重合させた。重合終了後、室温まで冷却し、
 透明なカルボジイミド共重合体溶液を得た。溶液中に残
 存イソシアネートは検出されなかった。このカルボジイ
 ミド共重合体の分析、物性値測定を行なったところ、

固形分 (%) 30
 平均分子量 (Mw) 3900
 分子量分布 (Mw/Mn) 3.5
 5 %分解温度 (°C) 450
 溶液安定性 トルエン溶液貯蔵安定性、重合溶
 液貯蔵安定性共に、3ヶ月間ゲル化せず。
 という結果が得られた。

【0029】実施例4

攪拌機、温度計、冷却コンデンサーを備えた100ml セバ
 ラブルフラスコ中に、2, 4-TDI 80モル部と2,
 6-TDI 20モル部の混合物 (商品名: TDI 8 40
 0、三井東圧化学 (株) 製) 22.8 g (0.131モル)、フェ
 ニルイソシアネート3.15 g (0.0264モル、TDI 100モ
 ル部に対し、20モル部)、乾燥トルエン52mlを窒素雰
 囲気中に装入し、攪拌しながら均一に溶解した。次に、重
 合溶媒と同じ溶媒1mlに希釈した3-メチルー1-フェ
 ニルー2-ホスホレン-1-オキシド触媒0.0128 g (0.
 000066モル、0.05%/TDI)を添加し、攪拌しながら内温
 を110°Cまで昇温した。昇温とともに二酸化炭素の発生
 が多くなり、内温が80°Cをこえたあたりから特に激しく
 二酸化炭素の発生が観察された。内温が110°Cに達して
 から7時間重合させた。重合終了後、室温まで冷却し、
 透明なカルボジイミド共重合体溶液を得た。溶液中に残
 存イソシアネートは検出されなかった。このカルボジイ
 ミド共重合体の分析、物性値測定を行なったところ、
 固形分 (%) 30

10

平均分子量 (Mw) 2800
 分子量分布 (Mw/Mn) 3.0
 5 %分解温度 (°C) 440
 溶液安定性 トルエン溶液貯蔵安定性、重合溶
 液貯蔵安定性共に、3ヶ月間ゲル化せず。
 という結果が得られた。

【0030】実施例5

攪拌機、温度計、冷却コンデンサーを備えた 500mlセバ
 ラブルフラスコ中に、2, 4-TDI 65モル部と2,
 6-TDI 35モル部の混合物 (商品名: TDI 6 50
 5、三井東圧化学 (株) 製) 91.3 g (0.524モル)、フェ
 ニルイソシアネート8.91 g (0.0748モル、TDI 100モ
 ル部に対し、14モル部)、乾燥トルエン200 mlを窒素雰
 囲気中に装入し、攪拌しながら均一に溶解した。次に、
 重合溶媒と同じ溶媒6mlに希釈した3-メチルー1-フ
 ェニルー2-ホスホレン-1-オキシド触媒 0.350 g
 (0.00182モル、0.35%/TDI)を添加し、攪拌しながら内
 温を110°Cまで昇温した。昇温とともに二酸化炭素の発
 生が多くなり、内温が80°Cをこえたあたりから特に激し
 く二酸化炭素の発生が観察された。内温が110°Cに達し
 てから7時間重合させた。重合終了後、室温まで冷却
 し、透明なカルボジイミド共重合体溶液を得た。溶液中
 に残存イソシアネートは検出されなかった。このカルボ
 ジイミド共重合体の分析、物性値測定を行なったところ、

固形分 (%) 30
 平均分子量 (Mw) 3100
 分子量分布 (Mw/Mn) 3.3
 5 %分解温度 (°C) 440
 溶液安定性 トルエン溶液貯蔵安定性、重合溶
 液貯蔵安定性共に、3ヶ月間ゲル化せず。
 という結果が得られた。

【0031】実施例6

攪拌機、温度計、冷却コンデンサーを備えた100ml セバ
 ラブルフラスコ中に、2, 4-TDI 80モル部と2,
 6-TDI 20モル部の混合物 (商品名: TDI 8 40
 0、三井東圧化学 (株) 製) 22.5 g (0.129モル)、フェ
 ニルイソシアネート2.17 g (0.01822モル、TDI 100モ
 ル部に対し、14モル部)、乾燥パークレン49 mlを窒素
 雰囲気中に装入し、攪拌しながら均一に溶解した。次
 に、重合溶媒と同じ溶媒1mlに希釈した3-メチルー1
 -フェニルー2-ホスホレン-2-オキシド触媒0.0125
 g (0.000065モル、0.05%/TDI)を添加し、攪拌しなが
 ら内温を110°Cまで昇温した。昇温とともに二酸化炭素
 の発生が多くなり、内温が80°Cをこえたあたりから特に
 激しく二酸化炭素の発生が観察された。内温が110°Cに
 達してから7時間重合させた。重合終了後、室温まで冷
 却し、透明なカルボジイミド共重合体溶液を得た。溶液
 中に残存イソシアネートは微量検出されたが、0.4 %以
 下であった。このカルボジイミド共重合体の分析、物性

11

値測定を行なったところ、

固形分 (%) 19

平均分子量 (Mw) 2300

分子量分布 (Mw/Mn) 2.4

5%分解温度 (°C) 435

溶液安定性 トルエン溶液貯蔵安定性、重合溶液貯蔵安定性共に、1ヶ月間ゲル化せず。
という結果が得られた。

【0032】実施例7

攪拌機、温度計、冷却コンデンサーを備えた100mlセパラブルフラスコ中に、2, 4-TDI 80モル部と2, 6-TDI 20モル部の混合物（商品名；TDI 80、三井東圧化学（株）製）25.4g (0.129モル)、フェニルイソシアネート2.49g (0.0209モル、TDI 100モル部に対し、14モル部)、乾燥パークレン40mlを窒素雰囲気中に装入し、攪拌しながら均一に溶解した。次に、重合溶媒と同じ溶媒1mlに希釈した3-メチルー1-フェニルー2-ホスホレンー1-オキシド触媒 0.014g (0.000073モル、0.05%/TDI)を添加し、攪拌しながら内温を110℃まで昇温した。昇温とともに二酸化炭素の発生が多くなり、内温が80℃をこえたあたりから特に激しく二酸化炭素の発生が観察された。内温が110℃に達してから7.5時間重合させた。重合終了後、室温まで冷却し、透明なカルボジイミド共重合体溶液を得た。溶液中に残存イソシアネートは微量検出されたが、0.4%以下であった。このカルボジイミド共重合体の分析、物性値測定を行なったところ、

固形分 (%) 25

平均分子量 (Mw) 3200

分子量分布 (Mw/Mn) 2.9

5%分解温度 (°C) 435

溶液安定性 トルエン溶液貯蔵安定性、重合溶液貯蔵安定性共に、1ヶ月間ゲル化せず。
という結果が得られた。

【0033】比較例4

フェニルイソシアネートを添加しない以外は、パークレン中で実施例7と同様に重合させた結果、透明なカルボジイミド共重合体溶液を得たが、3日以内に重合溶液はゲル化した。

【0034】実施例8

攪拌機、温度計、冷却コンデンサーを備えた100mlセパラブルフラスコ中に、2, 4-TDI 80モル部と2, 6-TDI 20モル部の混合物（商品名；TDI 80、三井東圧化学（株）製）19.11g (0.110モル)、フェニルイソシアネート6.55g (0.0550モル、TDI 100モル部に対し、50モル部)、乾燥パークレン51mlを窒素雰囲気中に装入し、攪拌しながら均一に溶解した。次に、重合溶媒と同じ溶媒1mlに希釈した3-メチルー1-フェニルー2-ホスホレンー1-オキシド触媒0.0747g (0.000389モル、0.35%/TDI)を添加し、攪拌しながら

12

ら内温を110℃まで昇温した。昇温とともに二酸化炭素の発生が多くなり、内温が80℃をこえたあたりから特に激しく二酸化炭素の発生が観察された。内温が110℃に達してから3.5時間重合させた。重合終了後、室温まで冷却し、透明なカルボジイミド共重合体溶液を得た。溶液中に残存イソシアネートは微量検出されたが、0.4%以下であった。このカルボジイミド共重合体の分析、物性値測定を行なったところ、

固形分 (%) 25

平均分子量 (Mw) 1300

分子量分布 (Mw/Mn) 2.0

5%分解温度 (°C) 420

溶液安定性 トルエン溶液貯蔵安定性、重合溶液貯蔵安定性共に、1ヶ月間ゲル化せず。
という結果が得られた。

【0035】実施例10

攪拌機、温度計、冷却コンデンサーを備えた100mlセパラブルフラスコ中に、2, 4-TDI 80モル部と2, 6-TDI 20モル部の混合物（商品名；TDI 80、三井東圧化学（株）製）23.1g (0.133モル)、フェニルイソシアネート2.37g (0.0199モル、TDI 100モル部に対し、15モル部)、乾燥ジオキサン51mlを窒素雰囲気中に装入し、攪拌しながら均一に溶解した。次に、重合溶媒と同じ溶媒1mlに希釈した3-メチルー1-フェニルー2-ホスホレンー1-オキシド触媒 0.091g (0.00047モル、0.36%/TDI)を添加し、攪拌しながら内温を100℃まで昇温した。昇温とともに二酸化炭素の発生が多くなり、内温が80℃をこえたあたりから特に激しく二酸化炭素の発生が観察された。内温が100℃に達してから5時間重合させた。重合終了後、室温まで冷却し、透明なカルボジイミド共重合体溶液を得た。溶液中に残存イソシアネートは微量検出されたが、0.4%以下であった。このカルボジイミド共重合体の分析、物性値測定を行なったところ、

固形分 (%) 27

平均分子量 (Mw) 3300

分子量分布 (Mw/Mn) 3.0

5%分解温度 (°C) 430

溶液安定性 トルエン溶液貯蔵安定性、重合溶液貯蔵安定性共に、1ヶ月間ゲル化せず。
という結果が得られた。

【0036】実施例11

攪拌機、温度計、冷却コンデンサーを備えた100mlセパラブルフラスコ中に、2, 4-TDI 80モル部と2, 6-TDI 20モル部の混合物（商品名；TDI 80、三井東圧化学（株）製）22.1g (0.127モル)、フェニルイソシアネート5.11g (0.0429モル、TDI 100モル部に対し、34モル部)、乾燥キシレン54mlを窒素雰囲気中に装入し、攪拌しながら均一に溶解した。次に、重合溶媒と同じ溶媒1mlに希釈した3-メチルー1-フェ

13

ニルー 2-ホスホレン-1-オキシド触媒 0.087 g (0.0045モル、0.36%/TDI)を添加し、攪拌しながら内温を110℃まで昇温した。昇温とともに二酸化炭素の発生が多くなり、内温が80℃をこえたあたりから特に激しく二酸化炭素の発生が観察された。内温が110℃に達してから3.5時間重合させた。重合終了後、室温まで冷却し、透明なカルボジイミド共重合体溶液を得た。溶液中に残存イソシアネートは検出されなかった。このカルボジイミド共重合体の分析、物性値測定を行なったところ、

固形分 (%)	29
平均分子量 (Mw)	1900
分子量分布 (Mw/Mn)	3.0

14

* 5%分解温度 (℃)

435

溶液安定性 トルエン溶液貯蔵安定性、重合溶液貯蔵安定性共に、1ヶ月間ゲル化せず。という結果が得られた。

【0037】

【発明の効果】本発明方法により製造されたカルボジイミド共重合体は、従来方法で得られるポリカルボジイミドの溶液での貯蔵安定性、特に高濃度での貯蔵安定性が悪いという欠点を克服し、ポリカルボジイミドのその優れた耐熱性を失うことなく簡単な操作でしかも大量にカルボジイミド共重合体を生産する工業的な実施を可能にしたものであり、産業上の利用価値は極めて大きい。

10

*

フロントページの続き

(72)発明者 山口 彰宏

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内